HARD COAT FILM AND REFLECTION PREVENTING FILM

Publication number: JP2000112379
Publication date: 2000-04-21

Inventor: TSLICHIVA

TSUCHIYA MITSURU; KATAGIRI HIROOMI; NIIMI

TAKAHIRO

Applicant: DAINIPPON PRINTING CO LTD

Classification:

- international: B32B27/20; G02B1/10; G02B1/11; G09F9/00;

B32B27/20; G02B1/10; G09F9/00; (IPC1-7): G09F9/00;

B32B27/20; G02B1/10; G02B1/11

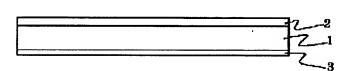
- european:

Application number: JP19980281557 19981002 Priority number(s): JP19980281557 19981002

Report a data error here

Abstract of JP2000112379

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a hard coat film which is hardly scratched and has a pencil hardness of >=4H which is never attained in a conventional hard coat film and to obtain a reflection preventing film. SOLUTION: This is a hard coat film in which at least one layer of a hard coat layer 2 is formed on at least one surface of a transparent substrate. A material forming the hard coat layer 2 contains inorg. particulates of 20-80 pts.wt. per 100 pts.wt. resin and the whole thickness of the hard coat layer 2 is 10-50 &mu m and further, the surface of the hard coat film has pencil hardness of greater than or equal to 4H.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-112379A)

(P2000-112379A) (43)公開日 平成12年4月21日(2000.4.21)

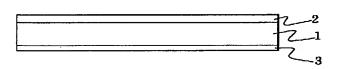
(51) Int. C 1. 7	識別記号		FΙ	テーマコード(参考)			
G 0 9 F	9/00 3 1 8		G 0 9 F	9/00 3 1 8 A 2K009			
B 3 2 B	27/20		B 3 2 B	27/20 Z 4F100			
G 0 2 B	1/11		G 0 2 B	1/10 A 5G435			
	1/10			Z			
	審査請求 未請求 請求項の数 6	OL	(全6頁)				
(21) 出願番号	特願平10-281557		(71) 出願人	. 000002897			
	1,498 1 10 201001		(II) Elizabet	大日本印刷株式会社			
(22) 出願日	平成10年10月2日(1998.10.2)			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号			
			(72) 発明者	土屋充			
				東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号 大			
				日本印刷株式会社内			
			(72)発明者	片桐 博臣			
				東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号 大			
				日本印刷株式会社内			
			(74)代理人	100077698			
				弁理士 吉田 勝広 (外1名)			
				最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ハードコートフィルム及び反射防止フィルム

(57)【要約】

【目的】 従来のハードコートフィルムでは達成されなかった 4 H以上の鉛筆硬度を有する傷付きにくいハードコートフィルム及び反射防止膜を提供すること。

【解決手段】 透明基材の少なくとも一方の面に、少なくとも1層のハードコート層が形成されているハードコートフィルムであって、ハードコート層形成材料が樹脂 100 重量部当たり無機微粒子を $20\sim80$ 重量部含有し、且つハードコート層全体の厚みが $10\sim50$ μ mであり、且つ表面の鉛筆硬度が 4 H以上であることを特徴とするハードコートフィルム。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基材の少なくとも一方の面に、少なくとも1層のハードコート層が形成されているハードコートフィルムであって、ハードコート層形成材料が樹脂 100 重量部当たり無機微粒子を $20\sim80$ 重量部含有し、且つハードコート層全体の厚みが 10μ m ~ 50μ m であり、且つ表面の鉛筆硬度が 4 H以上であることを特徴とするハードコートフィルム。

【請求項2】 透明基材の硬さが、鉛筆硬度にてHB以下である請求項1に記載のハードコートフィルム。

【請求項 3 】 透明基材が、厚さ $100 \mu m \sim 300 \mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルムである請求項 1 又は 2 に記載のハードコートフィルム。

【請求項4】 無機微粒子が、粒径100nm以下のシリカ超微粒子である請求項1~3の何れか1項に記載のハードコートフィルム。

【請求項5】 請求項1~4の何れか1項に記載のハードコート層上に少なくとも1層の反射防止層が形成されていることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項6】 反射防止層のうち、ハードコート層に接する層が、金属酸化物の超微粒子で構成されている請求項5に記載の反射防止フィルム。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、高硬度な透明ハードコートフィルム及び反射防止フィルムに関し、特にCRT、LCD、PDP等のディスプレイの表面に用いられるハードコートフィルム及び反射防止フィルムに関する。

[0002]

【従来の技術】近年、プラスチック製品が加工性や軽量化の観点でガラス製品と置き換わりつつあるが、表面の傷付き防止のために耐擦傷性を付与する目的でハードコートフィルムを貼合して用いる場合が多い。又、従来のガラス製品に対しても、破損時のガラス片の飛散防止のためにプラスチックフィルムを貼合する場合が増えているが、硬度不足のため、表面にハードコートを形成するのが殆どである。

【0003】ハードコートフィルムは、通常、熱硬化型樹脂、或いは紫外線硬化型樹脂等の電離放射線硬化型樹脂を用いて、透明基材フィルム上に3~10μm程度の薄い塗膜を形成してなるが、その塗膜厚みが薄いため下地の基材の変形による影響で表面硬度が十分に高いものではなかった。例えば、プラスチック基材として広く利用されているポリエチレンテレフタレートフィルム上に、紫外線硬化型塗料を上記の厚みで塗工したハードコートフィルムにおいては、鉛筆硬度で3Hレベルが一般的であり、ガラスの鉛筆硬度である9Hには遠く及ばないものである。

【0004】一方、ハードコート層の厚みを厚くすれ

ば、硬度は向上するものの、ハードコート層の割れや剥がれが生じやすくなると同時に、ハードコート層の硬化収縮によるカールが大きくなり、実用上使用できるものにはならなかった。更に近年、CRTやLCDのディスプレイが広く普及しており、表示画像の表面を保護するために、ハードコートフィルムを貼合する場合が増えてきており、上記の理由と同様に硬度の増大が要求されると同時に、ハードコートフィルムを介する表示画面自体の良好な視認性が要求されている。

10 [0005]

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、一般に用いられているポリエチレンテレフタレート等の透明プラスチックを基材として使用し、3~10μm程度の薄い膜厚のハードコート層が形成された従来のハードコートフィルムでは達成されなかった4H以上の鉛筆硬度を有し、且つ傷付きにくいハードコートフィルム及び反射防止膜を提供することを目的としている。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明は、透明基材の少なくとも一方の面に、少なくとも1層のハードコート層が形成されているハードコートフィルムであって、ハードコート層形成材料が樹脂 100 重量部当たり無機微粒子を $20\sim80$ 重量部含有し、且つハードコート層全体の厚みが $10\sim50$ μ mであり、且つ表面の鉛筆硬度が4 H以上であることを特徴とするハードコートフィルム、及び該ハードコートフィルムのハードコート層上に少なくとも1層の反射防止層が形成されていることを特徴とする反射防止フィルムを提供する。

【0007】本発明では、ハードコート層形成材料中 に、樹脂100重量部当たり無機微粒子を20~80重量部含有させ、少なくとも1層のハードコート層を形成すれば、ハードコート層全体の厚みを10μm~50μ mに厚くしても、従来技術の如きハードコート層の割れや剥れ、及びカールを防止しながら、鉛筆硬度4H以上の優れた硬度を有するハードコートフィルムを提供することができる。

【0008】本発明においては、透明基材の硬さが鉛筆 硬度にてHB以下であること、及び透明基材が厚さ 100μ m~ 300μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムであることが好ましい。又、ハードコート層に含有させる無機微粒子は、粒径100nm以下のシリカ超微粒子であることが好ましい。

【0009】更に上記のハードコートフィルムのハードコート層上に少なくとも1層の反射防止層を形成することによって優れた反射防止フィルムが得られる。この反射防止層のうち、ハードコート層に接する層が、金属酸化物の超微粒子で構成されていることが好ましい。

【0010】尚、本発明において、鉛筆硬度試験は、J IS K5400に準じて行なう。試験は5回行ない、 50 1回以上傷等の外観異常が認められなかった場合に使用

していた鉛筆の硬度で表わす。例えば、4 Hの鉛筆を用いて5回試験を行ない、1回以上傷が生じなければ、その硬度は4 Hと表示する。

【発明の実施の形態】次に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明のハードコートフィルムの基本的な層構成を図1に示す。図1において、1は透明基材フィルム、2は透明基材フィルム1上に設けられた厚さ10 μ m~50 μ mのハードコート層である。

【0012】この例では、ハードコート層は1層(2) で形成されているが、該ハードコート層は全体として 10μ m~ 50μ mの厚みであれば2層でも、更には3層以上であってもよい。該ハードコート層を2層以上に構成することは工程的には不利であるが、2層以上に形成することによって外部から与えられる曲げや衝撃等の応力を分散することができ、厚く形成したハードコート層の割れや剥れの問題、更にはカールの問題がいっそう改善される。

【0013】すなわち、透明基材フィルム1上に全体で厚み 10μ m $\sim 50\mu$ mのハードコート層2を形成し、且つこのハードコート層に樹脂100重量部当たり20 ~ 80 重量部の無機微粒子を含有させることによって、プラスチック材料では従来達成することができなかった表面の鉛筆硬度4 H以上で且つ割れや剥れ、更にはカールを生じないハードコートフィルムを実現した。

【0014】本発明において上記ハードコートフィルムにおける透明基材フィルム1のハードコート層2側とは反対側に、ハードコートフィルムを被対象物に貼付させるために、従来公知の接着剤からなる接着剤層3を設けてもよい。又、図2に示すように、ハードコート2と透明基材フィルム1の間に、接着性を向上させるため0.1 μ m~3 μ m程度のプライマー層4を従来公知のプライマー材料を用いて設けてもよい。

【0015】図3は、本発明のハードコートフィルムの別の層構成例を示し、ハードコート層2の表面を凹凸状5にして防眩性を付与したハードコートフィルムを示す。図4は、本発明のハードコートフィルムの更に別の層構成例を示し、ハードコートフィルムに反射防止効果を与えるために、図1のハードコートフィルムのハードコート層2上に更に反射防止層6,6°を設けた反射防止ハードコートフィルムの1例を示す。

【0016】上記反射防止層は、2層(6,6')以上の構成でもよく、例えば、2層構成の場合にはハードコート層に接する層6を高屈折率の金属酸化物の超微粒子からなる層とし、表面側の層6'を低屈折率とすれば優れた反射防止効果を発揮する。又、反射防止層が、1層構成の場合には、図5に示すように、該層中において高屈折率の金属酸化物の超微粒子をハードコート層2に近接させて偏在させると、反射防止層6は、表面側が低回

折率、超微粒子を含む部分が高屈折率となるので、優れた反射防止効果を発揮する。

【0017】尚、反射防止層の態様は次の如く種々あり 何れの構成であってもよい。

①厚み 0. 1 μ m 程度 の M g F ₂等の極薄膜を反射防止 層とする方法。

②金属蒸着膜を形成して反射防止層とする方法。

③光の屈折率がハードコート層の屈折率よりも低い材料 の低屈折率層を設けて反射防止層とする方法。

10 ④高屈折率層がハードコート層に接し、その上に低屈折率層を設けて反射防止層とする方法。例えば、反射防止層におけるハードコート層に接する部位に高屈折率を有する金属酸化物の超微粒子層を偏在させてもよい。

⑤前記④の層構成を繰返し積層して設けて反射防止層と する方法。

⑥中屈折率層、高屈折率層及び低屈折率層を順次積層して反射防止層とする方法。

【0018】本発明で使用する透明基材フィルムは、その鉛筆硬度がHB以下であり、4B以上HB以下のものが好ましい。このような透明基材フィルムとしては、例えば、ボリエチレンテレフタレートフィルムが好適に用いられる。ハードコートフィルムが貼付される被貼付対象物の表面の視認性が要求される場合には、厚さ100μm~300μmのボリエチレンテレフタレートフィルムが透明基材フイルムとして適当である。

【0019】本発明で使用するハードコート層の厚みは、1層の場合でも、2層以上の場合でも合計で10~50μm、好ましくは15~50μmとする。ハードコート層形成材料には、電離放射線硬化型樹脂、熱硬化型30 樹脂、熱可塑性樹脂、エンジニアリングプラスチック等を挙げることができる。電離放射線硬化型樹脂は透明基材フィルムに対して膜形成作業が容易で且つ鉛筆硬度を所望の値に容易に高めることができるので好ましい。

【0020】前記ハードコート層の形成に用いる電離放射線硬化型樹脂としては例えば次の如きものが挙げられる。電離放射線硬化型樹脂には、好ましくはアクリレート系官能基を持つもの、更に好ましくは、ボリエステルアクリレート、或いはウレタンアクリレートである。前記ポリエステルアクリレートは、ポリエステル系ポリオールのオリゴマーのアクリレート又はメタクリレート(本明細書においては以下アクリレート及び/又はメタクリレートを(メタ)アクリレートと記載する)或いはその混合物から構成される。又、前記ウレタン(メタ)アクリレートは、ボリオール化合物とジイソシアネート化合物からなるオリゴマーを(メタ)アクリレート化したものから構成される。

れた反射防止効果を発揮する。又、反射防止層が、1層 構成の場合には、図5に示すように、該層中において高 屈折率の金属酸化物の超微粒子をハードコート層2に近 接させて偏在させると、反射防止層6は、表面側が低屈 50 キシル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)

アクリレート、プトキシエチル (メタ) アクリレート、 フェニル (メタ) アクリレート等がある。

【0022】又、塗膜に更に硬度を付与するときは多官能モノマーを併用することができる。例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンチエリスリトールへキサ(メタ)アクリレート、1、6ーヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等がある。

【0023】ボリエステル系オリゴマーは、アジピン酸とグリコール(エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ボリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ボリブチレングリコール等)やトリオール(グリセリン、トリメチロールプロバン等)、セバシン酸とグリコールやトリオールとの縮合生成物であるボリアジペートボリオールや、ボリセバシエートボリオール等がある。又、上記脂肪族のジカルボン酸の一部又は全てを他の有機酸で置換することができる。例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、無水フタル酸等がハードコート層により優れた硬度を与えるための構成成分として使用できる。

【0024】ポリウレタン系オリゴマーは、ポリイソシアネートとポリオールとの付加生成物から得ることができる。例えば、メチレン・ピス(p-フェニレンジイソシアネート)、ヘキサメチレンジイソシアネート・ヘキサントリオールの付加体、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、チオプロピルジイソシアネート、エチルベンゼン-2,4-ジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート二量体、水添化キシリレンジイソシアネート、トリス(4-フェニルイソシアネート)チオフォスフェート等から選択したものと、次のポリオールとの反応によって得られるものである。

【0025】ポリオールの例としては、ポリオキシテトラメチレングリコール等のポリエーテル系ポリオール、ポリアジペートポリオール、ポリカーボネートポリオール等のポリエステル系ポリオール、(メタ)アクリル酸エステル類とヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとのコポリマー等がある。

【0026】更に、上記の電離放射線硬化型樹脂を紫外線硬化型樹脂として使用するときは、これらの中に光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、αーアミロキシムエステル、チオキサントン類や、光増感剤としてnープチルアミン、トリnーブチルホス

フィン等を混合して使用する。

【0027】ウレタン(メタ)アクリレートは、弾性及び可撓性に富み、加工性(折り曲げ性)には優れるが、表面硬度が劣り2H以上の鉛筆硬度のものを得ることができない。一方、ポリエステル(メタ)アクリレートは、ポリエステルの構成成分の選択により、硬度を付与することができる。

【0028】可撓性をもつハードコートフィルムを得るには、ウレタン(メタ)アクリレート60~90重量部10に対して、ポリエステル(メタ)アクリレート40~10重量部を配合すると高硬度と可撓性を両立したハードコートフィルムが得られる。そして、塗工液には、形成されるハードコート層の割れや剥れ、更にはカールを防止する目的で粒径が100nm以下の無機微粒子を、樹脂成分100重量部に対して20~80重量部の割合で加える。無機微粒子が20重量部未満では十分な割れ防止、剥離防止及びカール防止効果が得られず、一方、無機微粒子が80重量部を超えると得られるハードコートフィルムの透明性が低下し、又、皮膜の可撓性が低下して上記と同様に十分な割れ防止及び剥離防止効果が得られない。

【0029】上記の無機微粒子には、シリカ、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム等を使用することもできる。特に好ましい無機微粒子は粒径100nm以下のシリカ超微粒子である。ハードコート層の塗工の方法は、ロールコート、グラビアコート、バーコート、押出しコート等により塗料の特性や塗工量に応じて従来公知の方法で行なってハードコート層を形成することができる。塗工は1回で厚み10~50 μ mの塗布量であってもよいし、複数回に分けて行なって合計の塗工量を10~50 μ mとしてもよい。

[0030]

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に 具体的に説明する。

実施例1

透明基材フィルムとして、 188μ m厚の易接着ポリエチレンテレフタレートフィルム(A4350:商品名、東洋紡(株)製)を用い、その上に表面処理された粒径約50nm以下のシリカ超微粒子を、樹脂100重量部40に対して約40重量部含有する電離放射線硬化型ハードコート剤(KZ7817A-1、JSR製)をドライ厚みで約 15μ mとなるように塗工し、加速電圧175K V及び照射線量10Mradの電子線で硬化させて本発明のハードコートフィルムを得た。

【0031】実施例2

前記実施例1で得られたハードコート層のドライ厚みを 約25μmとした以外は実施例1と同様にして本発明の ハードコートフィルムを得た。

実施例3

50 実施例1で得られたハードコートフィルムのハードコー

ト層に反射防止層としてITOを27nm、SiOzを 24nm、ITOを75nm、SiOzを92nmの厚 みにスパッタリング法にて形成することによって本発明 の反射防止フィルムを得た。

【0032】実施例4

表面にアクリルメラミン樹脂により処理された50μm 厚のポリエチレンテレフタレートフィルム (MC-1 9:商品名、麗光(株)製)の一方の面に2г0₂微粒 子コーティング液No. 1275 (ZrO2微粒子15 液:住友大阪セメント(株)製)をドライ厚みで57n mになるように塗工した。更にその上にハードコート層 として下記に示したハードコート剤をドライ厚みで約2* * 0 μmとなるように塗工して、透明基材フィルムとして 188μm厚の易接着ポリエチレンテレフタレートフィ ルム(A4350:商品名、東洋紡(株)製)とラミネ ートした後、加速電圧 1 7 5 K V 及び照射線量 5 M r a dの電子線でハードコート層を硬化させた。

【0033】表面のアクリルメラミン樹脂により処理さ れた厚み50μmのポリエチレンテレフタレートフィル ムを剥離することによって、ZrOz微粒子で反射防止 層が1層形成されたハードコートフィルムを得た。更に 重量部に対しバインダー3重量部よりなるコーティング 10 その上に反射防止層としてITOを105nm、SiO 2を85 nmをスパッタリング法にて形成することによ って本発明の反射防止フィルムを得た。

<u>ハードコート剤</u>:

シリコーン系ハードコート剤 (X-12-2400-3 (固形分30重量%)、信越化学 100重量部 アクリル酸エステルオリゴマー(カヤラッドDPHA、固形分100重量%、日本 3 0 重量部

【0034】比較例1

透明基材フィルムとして188μm厚の易接着ポリエチ 20 レンテレフタレートフィルム (A4350:商品名、東 洋紡(株)製)を用い、その上に電離放射線硬化型樹脂 (PETD-31、大日精化(株)製)をドライ厚みで 約6μmになるように塗工し、加速電圧175KV及び 照射線量 10 Mradの電子線で硬化させることによっ て比較例1のハードコートフィルムを得た。

【0035】比較例2

前記比較例1においてハードコート層のドライ厚みを約 25μmとした以外は比較例1と同様にして比較例2の ハードコートフィルムを得た。

比較例1で得られたハードコートフィルムのハードコー ト層に反射防止層としてITOを27nm、SiOzを 24nm、ITOを75nm、SiO2を92nmの厚 みにスパッタリング法にて形成することによって比較例※ ※3の反射防止フィルムを得た。

【0036】前記実施例1~4及び比較例1~3で得ら れた各ハードコートフィルムの表面の鉛筆硬度と、各ハ ードコートフィルムに使用した透明基材フィルムの表面 の鉛筆硬度を下記の表1に示す。又、得られた各ハード コートフィルムのカールの程度を、23±2℃、50± 5%RHの環境中で、A4サイズに切り取ったフィルム のハードコート面を上にして24時間放置した。長方形 の四隅の設置面からの距離を測定し、4点の最大値で示 す。

〇:10mm未満 \triangle : 1 0 ~ 2 0 mm $\times:20$ 30 mm超

又、得られた各ハードコートフィルムの密着性の評価 を、1.5mm角のクロスハッチテストを2回実施し、 剥離しない個数を表示する。

[0037]【表1】表1

		実力	金例	比較例			
	1	2	3	4	1	2	3
透明基材表面の鉛筆 硬度	В	В	В	В	В	В	В
ハードコートフイル ム表面の 鉛筆硬 度	4H	5H	4 H	4H	3Н	5H	3Н
カール発生の程度	0	Δ	0	0	Δ	×	Δ
密着性	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	30/ 100	100/ 100

上記表丨によれば、カールや剥れが抑制され、且つ表面 鉛筆硬度が 4 H以上のハードコートフィルムが得られる ことが分かる。

[0038]

【発明の効果】本発明によれば、ハードコート層形成材 50 料中に無機微粒子を20~80重量%含有させ、少なく

とも1層のハードコート層を形成すれば、ハードコート層全体の厚みを10μm以上に厚くしても、従来技術の如きハードコート層の割れや剥れ、及びカールを防止しながら、鉛筆硬度4H以上の優れた硬度を有するハードコートフィルムを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のハードコートフィルムの基本的な層構成を示す図。

【図2】 図1の層構成にプライマー層を付加した構成を示す図。

「【図3】 防眩性を付与したハードコートフィルムの構

成を示す図。

【図4】 図1のハードコート層上に反射防止層を設けた構成を示す図。

【図5】 図4の反射防止フィルムの変形例を示す図。 【符号の説明】

1:透明基材フィルム

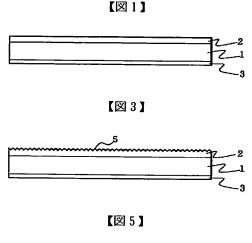
2:ハードコート層

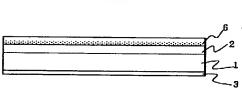
3:接着剤層

4:プライマー層

10 5:凹凸状

6,6':反射防止層

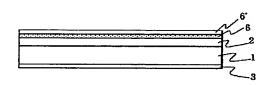




【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72) 発明者 新實 高宏

東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 F ターム(参考) 2K009 AA04 AA15 BB24 CC03 CC09

4F100 AA00B AA00C AA17D AA20B
AK01B AK01C AK42A AR00A
AR00D BA02 BA03 BA04
BA06 BA10B BA10C BA10D
BA26 DE01B DE01C EJ64B
GB41 JB14B JK12 JK12A
JK12B JK12C JK14 JL11A
JN01A JN06D YY00A YY00B
YY00C

5G435 AA01 BB02 BB06 BB12 EE10 FF03 HH03 HH20